

FILLED ADHESIVE SHEET FOR SOLAR BATTERY AND BONDING METHOD USING THE SAME

Patent number: JP58060579
Publication date: 1983-04-11
Inventor: ISHIHARA JIYUUCHI; MIYAMOTO REIJI; TATSUMI TETSUJIROU
Applicant: MITSUI POLYCHEMICALS LTD
Classification:
- **international:** H01L31/18; H01L31/18; (IPC1-7): H01L31/04
- **european:** H01L31/18
Application number: JP19810158102 19811006
Priority number(s): JP19810158102 19811006

[Report a data error here](#)

Abstract of JP58060579

PURPOSE: To obtain an excellent solar battery module, by interposing a solar battery element between filled adhesive sheet comprising an ethylene copolymer resin containing a coupling agent and an organic peroxide, followed by heating. **CONSTITUTION:** A dry-blended mixture of 100pts.wt. ethylene vinyl acetate copolymer, 1.5pts.wt. tert-butyl peroxybenzoate, 1pt.wt. c-methacryloxypropyltrimethoxysilane, and the like is extruded in sheet form at the resin temperature of 95 deg.C using a T-die extruder to prepare an embossed sheet. This sheet is placed on a white plate glass and silicon semiconductor wafers for solar battery are arranged on the sheet. Another embossed sheet and a polyvinyl fluoride sheet are superposed thereon successively, molten and laminated at a heating temperature of 110 deg.C. The organic peroxide is decomposed by heating at 150 deg.C for 30min to effect crosslinking of the ethylene/vinyl acetate copolymer, thereby obtaining the intended module.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58-60579

⑩ Int. Cl.³
H 01 L 31/04

識別記号

府内整理番号
7021-5F

⑬ 公開 昭和58年(1983)4月11日

発明の数 3
審査請求 未請求

(全 10 頁)

⑩ 太陽電池用充填接着材シートおよびそれを用いる接着方法

市原市有秋台西 2 の 5

⑫ 発明者 辰巳鉄次郎

⑩ 特願 昭56-158102

市原市青葉台 6 の 19 の 3

⑩ 出願 昭56(1981)10月6日

⑫ 出願人 三井ポリケミカル株式会社

⑫ 発明者 石原重一

東京都千代田区霞が関三丁目 2

市原市有秋台西 2 の 4 の 1

番 5 号

⑫ 発明者 宮本禮次

⑫ 代理人 弁理士 吉田俊夫

明細書

1 発明の名称

太陽電池用充填接着材シートおよびそれを用いる接着方法

が約 20 ~ 40 重量 % のエチレン-酢酸ビニル共重合体が用いられた特許請求の範囲第 1 項記載の充填接着材シート。

2 特許請求の範囲

1 カップリング剤および有機過酸化物を含有するエチレン系共重合樹脂からなる太陽電池用充填接着材シート。

6 太陽電池素子をカップリング剤および有機過酸化物を含有するエチレン系共重合樹脂からなる少くとも 2 枚の充填接着材シートで挟み、更にその内側に上部透明保護材および下部基板保護材を重ねた状態でのモジュール貼り合せ過程において、前記有機過酸化物の分解温度以上に加熱することを特徴とする太陽電池用保護材と充填材との接着方法。

2 カップリング剤として有機シラン化合物、有機シラン過酸化物または有機チタノート化合物が用いられた特許請求の範囲第 1 項記載の充填接着材シート。

7 下部基板保護材、充填接着材シート、太陽電池素子、充填接着材シートおよび上部透明保護材を順次重ね合せまたは配列し、モジュールの貼り合せを行なう特許請求の範囲第 6 項記載の接着方法。

3 約 90 ~ 190 ℃ の分解温度を有する有機過酸化物が用いられた特許請求の範囲第 1 項記載の充填接着材シート。

8 カップリング剤として有機シラン化合物、有機シラン過酸化物または有機チタノート化合物が用いられる特許請求の範囲第 6 項記載の接着方法。

4 エチレン系共重合樹脂として酢酸ビニル含量が約 40 重量 % 以下のエチレン-酢酸ビニル共重合体が用いられた特許請求の範囲第 1 項記載の充填接着材シート。

9 約 90 ~ 190 ℃ の分解温度を有する有機過

5 エチレン系共重合樹脂として酢酸ビニル含量

酸化物が用いられる特許請求の範囲第6項記載の接着方法。

10. 充填接着材シートに成形されるエチレン系共重合樹脂として酢酸ビニル含量が約20～40重量%のエチレン-酢酸ビニル共重合体が用いられる特許請求の範囲第6項記載の接着方法。

11. 太陽電池素子を少くとも2枚の充填接着材シートで予めラミネート化し、上部透明保護材および下部基板保護材と貼り合せる特許請求の範囲第6項記載の接着方法。

12. カップリング剤および有機過酸化物を含有するエチレン系共重合樹脂からなる充填接着材シートを中間層とし、いずれか一方の保護材の内向面上に太陽電池素子を形成させた上部透明保護材および下部基板保護材を前記中間層充填接着材シートの上下に重ねた状態でのモジュール貼り合せ過程において、前記有機過酸化物の分解温度以上に加熱することを特徴とする太陽電池用保護材と充填材との接着方法。

13. カップリング剤として有機シラン化合物、有機シラン過酸化物または有機チタノート化合物

が用いられる特許請求の範囲第1～2項記載の接着方法。

14. 約90～190℃の分解温度を有する有機過酸化物が用いられる特許請求の範囲第1～2項記載の接着方法。

15. 下部基板保護材上面に形成させた太陽電池素子の上に貼り合せる充填接着材シートに成形されるエチレン系共重合樹脂として、酢酸ビニル含量が約20～40重量%のエチレン-酢酸ビニル共重合体が用いられる特許請求の範囲第1～2項記載の接着方法。

16. 上部透明保護材下面に形成させた太陽電池素子の下に貼り合せる充填接着材シートに成形されるエチレン系共重合樹脂として、酢酸ビニル含量が約40重量%以下のエチレン-酢酸ビニル共重合体が用いられる特許請求の範囲第1～2項記載の接着方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、太陽電池用充填接着材シートおよびそれを用いる接着方法に関する。更に詳しくは、

改善された接着性を示す太陽電池用充填接着材シートおよびそれを用いる接着方法に関する。

近年、石油を主とする既存のエネルギー源の枯渇が指摘され、代替エネルギー源の開発が必要となつてきており、この中で太陽光発電はクリーンなエネルギー源として、また無尽蔵な太陽輻射エネルギーを利用するものとして、その早急な実用化および普及化が図られている。太陽光発電は、太陽電池により太陽の輻射エネルギーを直接電気エネルギーに変えるものであり、この機能は半導体、一般にはシリコン半導体、セレン半導体などの量子効果を利用することにより得られる。

ところで、シリコン半導体などは、直接外気にさらされるとその機能が低下するので、外気からの保護を目的として、例えばガラス、アクリル樹脂、カーボネート樹脂などからなる上部透明保護材およびガラス、ステンレススチール、アルミニウム、プラスチックなどからなる下部基板保護材によつて保護される。この際、太陽光発電に利用される高性能なシリコン半導体は、通常はウエハ

(薄膜小片)であるので、このウエハをインターフォンクターを用いて直列または並列に配列し、電気的に結線、固定化する必要があり、こうした必要性から充填接着材が一般に使用される。

この充填接着材に要求される物性としては、次のようなものが挙げられる。

(1)シリコン半導体などのウエハが、熱膨張収縮に基づく内部歪によつて破壊されるのを防ぐために、エラストマー的特性を有していなければならぬ

(2)太陽光が外部保護材、充填接着材、シリコン半導体と順次透過して始めて発電が可能となる訳であるから、この間に使用される充填接着材は太陽光の光線透過率が高くなければならない

(3)外部保護材との接着性が良好でなければならぬ

(4)シリコン半導体などのウエハは起電力が小さく、このためウエハを直列または並列に連結することにより有用な電圧が得られるので、連結材料を腐食せずかつ絶縁耐圧が高くなければならない

(6)長期間にわたる屋外放置により、上記の各性質に変化がないこと

これらの特性を有するものとして、従来は加熱架橋型の液状シリコン樹脂が使用されてきたが、これは高価であり、塗布および接着の工程が長く、自動化に不適であるなどの欠点があつた。このため、最近では合せガラスで実績のあるポリビニルブチラール樹脂のシートが利用され始めているが、これも太陽電池用の充填接着材としては必ずしも満足できるものとはいえない。即ち、ポリビニルブチラールシートは、その表面にプロッキング防止のためにデン粉や重炭酸ナトリウムが付着されており、使用に先立つて、それを水洗除去し、乾燥、調理しなければならない。また、貼り合せには、樹脂の流動性が悪いためオートクレーブを用いる必要があり、従つて工程時間が長く、自動化にも適さない。更に、品質的には、吸水率が高いため対湿度特性が悪く、長時間高湿度下に放置されると失透現象を起し、光線透過率が低下するばかりではなく、接着強度も著しく低下し、上部透

明保護材、下部基板保護材と太陽電池素子との界面で剥離現象を起す。また、低温特性(柔軟性)が必ずしもよくない。

こうした問題点のあるポリビニルブチラールシートに代つて、エチレン-酢酸ビニル共重合体シートが太陽電池モジュールの低成本化の観点から、最近検討され始めている。しかしながら、通常用いられているエチレン-酢酸ビニル共重合体では、太陽電池用の充填接着材として求められている特性を満足させることができない。即ち、この共重合体中の酢酸ビニル含量が増すと、透明性、柔軟性などは向上するが、シートの成形性、プロッキング性などが悪化し、その両方の特性を同時に満足させるとが難かしく、また耐熱性、耐光性も不十分である。更に、太陽電池モジュールの信頼性を決定づける上部透明保護材および下部基板保護材との耐久接着性も十分ではない。

本発明者らは、エチレン-酢酸ビニル共重合体などのエチレン系共重合樹脂を用い、なお太陽電池用充填接着材に求められる諸特性、特に保護材

との初期接着性および耐久接着性にすぐれ、かつ貼り合せ過程の自動化および短縮化に適合した充填接着シートおよびそれを用いる接着方法を求めて種々検討の結果、カップリング剤および有機過酸化物を含有するエチレン系共重合樹脂から成形されたシートがかかる目的に十分適合し得ることを見出し、ここに本発明を完成させた。

従つて、本発明は太陽電池用充填接着材シートに係り、この充填接着材シートはカップリング剤および有機過酸化物を含有するエチレン系共重合樹脂からなる。本発明はまた、太陽電池用保護材と充填材との接着方法に係り、この保護材と充填材との接着は、太陽電池素子をカップリング剤および有機過酸化物を含有するエチレン系共重合樹脂からなる少くとも2枚の充填接着材シートで挟み、更にその両側に上部透明保護材および下部基板保護材を重ねた状態、あるいはカップリング剤および有機過酸化物を含有するエチレン系共重合樹脂からなる充填接着材シートを中間層とし、いずれか一方の保護材の内向面上に太陽電池素子を形成

させた上部透明保護材および下部基板保護材を前記中間層充填接着材シートの上下に重ねた状態でのモジュール貼り合せ過程において、前記有機過酸化物の分解温度以上に加熱することにより行われる。

エチレン系共重合樹脂としては、光線透過率が約80%以上、好ましくは約90%以上で、弾性モジュラスが約1~30MPa、好ましくは約3~12MPaのものが、適当な共重合樹脂として用いられる。具体的には、例えばエチレンと酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステルとの共重合体、エチレンとアクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチルなどの不飽和脂肪酸エステルとの共重合体、エチレンとプロピレン、ブテン-1、4-メチルベンテン-1などのα-オレフィンとの共重合体、更にはエチレン-ビニルエステル-不飽和脂肪酸3元共重合体、エチレン-不飽和脂肪酸エステル-不飽和脂肪酸3元共重合体またはそれらの金属塩(アイオノマー樹脂)などが用いられる。

これらのエチレン系共重合樹脂の中で、経済性の点からみて最も好ましいものはエチレン-酢酸ビニル共重合体であり、その場合共重合体中の酢酸ビニル含量は約20～40重量%、好ましくは約25～40重量%のものが適する。酢酸ビニル含量がこれより少ないと、光線透過率が低くなつてモジュールの発電効率が小さくなり、また弾性モジュラスが高くなつて、発電素子が熱膨張収縮のため、破損する危険性が増してくる。ただし、上部透明保護材下面に形成させた太陽電池素子の下に充填接着材シートを貼り合せる態様にあつては、その部分の光線透過率は關係がないので、酢酸ビニル含量が約20重量%以下のエチレン-酢酸ビニル共重合体を用いることもできる。一方、これ以上に酢酸ビニル含量が増すと、シートの押出成形性が悪化すると共に、得られるシートのべたつきが増してプロッキングし易くなる。

これらのエチレン系共重合樹脂中には、カップリング剤および有機過酸化物を含有せしめる。

カップリング剤としては、有機過酸化物の共存

下において、それらを含有するエチレン系共重合樹脂を外部各保護材と加熱貼り合せる際、良好な接着機能を有するものが用いられる。かかるカップリング剤として、一般式 $R_3Si(OR')_2$ (ここで、Rはビニル基、アミノアルキル基、メタクリロキシアルキル基、アクリロキシアルキル基、メルカブトアルキル基、エポキシ基の如き反応性有機基であり、Xはハロゲン原子、アルコキシ基、アセトキシ基の如き加水分解し得る基である)で示される有機シラン化合物、一般式 $R_{4-n}Si(OR')_n$ (ここで、R'はビニル基またはアルキル基であり、R'は炭化水素基であり、nは1～4の整数である)で示される有機シラン過酸化物または一般式 $R^2OTi(OR''Z)_2$ (ここで、R'はアルキル基であり、Yはカルボキシル基、ホスフェート基、ビロホスフェート基、ホスファイト基またはスルホニル基であり、Zは水素原子、アミノ基、ヒドロキシル基、メルカブト基、アクリル基またはメタクリル基である)で示される有機チタナート化合物などを代表的な例として挙げることができる。

これらのカップリング剤については、前記の接着機能に加えて、エチレン系共重合樹脂との混練性および相溶性、臭気、耐光性、インターフォクターなどに対する非腐食性、コストなどに考慮を払う必要がある。かかる観点からみて好ましいカップリング剤は、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(メタキシエトキシ)シラン、アーメタクリロキシプロビルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、アーフリシドキシプロビルトリメトキシシラン、アーフリシドキシプロビルトリエトキシシラン、マー(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどの不飽和基またはエポキシ基を有する有機シラン化合物である。

カップリング剤として有機シラン過酸化物を用いる場合には、その分解温度(半減期が1時間である温度)が約90～190℃、好ましくは約120～160℃であるものが適している。かかる有機シラン過酸化物として、 $CH_3Si(OR')_2$ (ここで、R'は第3ブチル基、 $CH_2-CHSi(OR')_2$ (ここで、R'は第3ブチル基、

クミル基、p-メンチル基である)などを例示することができる。

これらのカップリング剤は、エチレン系共重合樹脂100重量部に対し、経済性および接着性の観点から一般に約0.1～1.0重量部、好ましくは約0.5～5重量部の割合で用いられる。そして、これと有機過酸化物との組合せにより、エチレン系共重合樹脂-外部各保護材間により強固にして実用上有益な接着力を与える。即ち、カップリング剤または有機過酸化物のみを用いた場合と比較して、これらを組合せて用いた場合の方が明らかに接着性が向上する。

この原因については十分に解明されていないが、例えば不飽和基を有するシランカップリング剤を用いた場合、加熱貼り合せ時に有機過酸化物が分解し、エチレン性共重合樹脂にラジカルを生成させ、このポリマーラジカルの過半はエチレン性共重合樹脂の架橋反応に関与するものとみられるが、残りの一部はシランカップリング剤の不飽和基と反応し、即ちカップリング剤がエチレン性共重合樹脂にグラフト化され、このグラフト化されたカ

シップリング剤がエチレン系共重合樹脂ー外部各保護材間に存在して、より強固な接着の形成に関与するものとも考えられる。

カップリング剤として用いられる有機シラン過酸化物も、併用される有機過酸化物と同様にエチレン系共重合樹脂を架橋化せしめる機能を有すると考えられるが、その架橋効率は有機過酸化物のそれよりも劣り、コスト的にも不利であるので、有機シラン過酸化物を有機過酸化物の代用とすることは好ましくなく、両者を併用することが好ましい。

カップリング剤と併用される有機過酸化物（従つて、有機シラン過酸化物は当然除外される）としては、押出機でシート成形する際の成形温度およびこの温度に維持される時間において実質的に分解せず、しかもモジュール化過程でエチレン系共重合樹脂の分解温度以下の温度で速かに分解するようなものが用いられる。一般には、約90～190℃、好ましくは約120～160℃の分解温度（半波期が1時間である温度）を有するもの

が用いられる。

かかる有機過酸化物としては、例えば第3ブチルバーオキシソプロビルカーボネート、第3ブチルバーオキシアセテート、第3ブチルバーオキシベンゾエート、ジクミルバーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ヒビス（第3ブチルバーオキシ）ヘキサン、ジ第3ブチルバーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ヒビス（第3ブチルバーオキシ）ヘキシン-3、1,1-ヒビス（第3ブチルバーオキシ）-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ヒビス（第3ブチルバーオキシ）シクロヘキサン、メチルエチルケトンバーオキサイド、2,5-ジメチルヘキシル-2,5-ヒビスバーオキシベンゾエート、第3ブチルハイドロバーオキサイド、ローメンタンハイドロバーオキサイド、ベンゾイルバーオキサイド、p-クロルベンゾイルバーオキサイド、第3ブチルバーオキシソブチレート、ヒドロキシヘブチルバーオキサイド、クロルヘキサンバーオキサイドなどが挙げられる。

これらの有機過酸化物は、太陽電池モジュール

の貼り合せ過程の際の加熱で、エチレン系共重合樹脂が架橋化し、耐熱性を向上させ、かつカップリング剤と充填接着材とが相互作用を生じ、接着性の向上に寄与するのに必要な量だけ添加される。一般には、エチレン系共重合樹脂100重量部に対し約0.1～5重量部、好ましくは約0.5～3重量部の有機過酸化物が添加される。添加割合がこれより少ないと、透明性、耐熱性および充填接着剤ー外部各保護材間の接着性が十分でない。

充填接着材に対して、より厳しい耐光性が要求される場合には、耐光安定剤を添加しておくことが好ましく、例えば2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ノーオクトキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系、2-(2'-ヒドロキシ-5'-ジ第3ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-8-第3オクチルフェニル)ベンゾトリアゾールな

どのベンゾトリアゾール系、フェニルサリチレート、p-オクチルフェニルサリチレートなどのサリチル酸エステル系、ニッケル錯塩系、ヒンダードアミン系などが耐光安定剤として用いられる。これらの耐光安定剤はまた、ヒンダードフェノール系、ホスフアイト系などの酸化防止剤と併用することによつて、そこに相乗効果が期待できる場合もある。

充填接着材として用いられるシートの成形は、T-ダイ押出機などを用いる公知の方法によつて行なうことができる。即ち、エチレン系共重合樹脂、カップリング剤、有機過酸化物および必要に応じて添加される耐光安定剤を予めドライブレンドして押出機のホッパーから供給し、有機過酸化物が実質的に分解しない成形温度でシート状に押出し、好ましくはエンボス模様入り引取ロールを通過ことによつて成形が行われる。任意のエンボス模様の形成は、シートのプロッキング防止および太陽電池のモジュール化過程での脱気に対して有効である。シートの厚みは特に規定されないが、

一般には約0.1~1mm程度である。

また、カップリング剤や有機過酸化物などが浴液である場合あるいは浴液として用いられる場合には、周知のペント機能を有する押出機を用い、予め浴液を除去したペレットを調製し、その後上記の工程を経るか、またはペント機能を有する押出機の先端に直接T-ダイを設置して、ペント装置により前記浴液を除去しながら一度にシート化する方法をとることもできる。

太陽電池のモジュール化は、次のようにして行なうことができる。太陽電池素子がシリコン半導体やセレン半導体ウエハーからなる場合には、これらの太陽電池素子を少くとも2枚の充填接着材シートで挟み、更にその両側に必要に応じて界面活性剤浴液や有機浴液による洗浄処理あるいはコロナ放電や化学薬品などによる表面処理がなされた保護材、即ち上部透明保護材と下部基板保護材とを重ねた状態で、真空中で加熱接着させて貼り合せることにより行われる。この際、下部基板保護材、充填接着材シート、太陽電池素子、充填接着材シートおよび上部透明保護材を順次重ね合せ

または配列してモジュールの貼り合せを行なうことが工業的には好ましく、また太陽電池素子をカップリング剤および有機過酸化物を含有するエチレン系共重合樹脂からなる少くとも2枚の充填接着材シートで予めラミネート化し、上部透明保護材および下部基板保護材と貼り合せててもよい。加熱は、充填接着材シート中に添加されている有機過酸化物が完全に分解する迄行なうことが望ましい。この加熱処理によつて、充填接着材と外部各保護材とは強固に接着され、太陽電池素子が2枚の充填接着材シートでラミネート化され、かつそれがその上部透明保護材と下部基板保護材とに強固に貼り合された太陽電池モジュールがそこに形成される。

また、太陽電池素子がガラス、プラスチック、セラミック、ステンレスなどの保護材上に形成されている場合には、充填接着材シートを中間層とし、いすれか一方の保護材の内向面(充填接着材シート接触面)上に太陽電池素子を形成させた上部透明保護材および下部基板保護材を前記中間層充填接着材シートの上下に重ねた状態で、具体的に

は下部基板保護材上面に形成させた太陽電池素子の上に充填接着材シートおよび上部透明保護材を、または上部透明保護材下面に形成させた太陽電池素子の下に充填接着材シートおよび下部基板保護材をそれぞれ順次重ねた状態で、これを前記の場合と同様に真空中で加熱接着させると、太陽電池素子を形成させた一方の保護材、充填接着材シートおよび他方の保護材が強固に貼り合された太陽電池モジュールがそこに形成される。

このようにして、本発明に係る充填接着材シートを用いる方法によつて接着し、形成された太陽電池は、保護材と充填接着材との剥離強度が大きく、温度条件下における耐剥離性にすぐれているなどの良好な初期接着性および耐久接着性を示し、また紫外線照射に対する変化が少なく、光緑透過程率も良好であるなど、太陽電池モジュールに求められる諸特性をいずれも十分に満足させ、また自動化および短縮化された貼り合せを可能とするなどの効果を有する。

次に、実施例について本発明を説明する。

実施例 1

エチレン-酢酸ビニル共重合体(三井ポリケミカル製品エバフレックス260、酢酸ビニル含量28重量%、メルトインデックス15)100部(重量、以下同じ)、第3ブチルバーオキシベンゾエート1.5部、2-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン1部、2-ヒドロキシ-4-ローオクチルベンゾフェノン0.3部およびテトラキス[メチレン-3-(3',5'-ジ第3ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネット]メタン0.1部をドライブレンドした混合物を、T-ダイ押出成形機を用いて、樹脂温度95°Cにてシート状に押出し、エンボス模様入り引取ロールで引取ることによつて、シート両面にエンボス模様を付した厚さ0.5mmのエンボスシートを成形した。

このエンボスシートを用いての太陽電池のモジュール化を、次のようにして行なつた。

中性洗剤水浴液で裏面を洗浄した後更に蒸留水で洗浄し、風乾させた白板ガラス(厚さ3mm、450mmにおける光緑透過程率91%)の上に前記エン

ポスシートを置き、その上にインタークォーターを用いて複数個の太陽電池用シリコン半導体ウエハ(電子受光面積 $1.8 \text{ cm}^2/\text{個}$)を直列に配列し、更に前記エンポスシートおよびポリフッ化ビニルシート(米国デュポン社製品テドラー 400BS 30WH)を順次重ね合せ、真空ラミネーターを用いて、加熱温度 110°C で溶融貼り合せを行ない、更に 160°C で 30 分間加熱することによつて有機過酸化物を分解させ、エチレン-酢酸ビニル共重合体を架橋させると共に、外側各保護材とも強固に接着せしめたモジュールを作製した。この太陽電池モジュールの発電性能を測定すると、入射エネルギー 1.00 mW/cm^2 で短絡電流 $370 \text{ mA}/18 \text{ cm}^2$ 、また電圧 $6 \text{ V}/18 \text{ cm}^2$ の値が得られた。

実施例 2

実施例 1においてそれぞれ用いられた白板ガラス-エンポスシート-ポリフッ化ビニルシート積層物を実施例 1にならつて作製し、この積層物の剥離強度を、引張試験機を用い、引張速度 $20 \text{ cm}/\text{分}$ 、温度 23°C 、相対湿度 60% の条件下で、

モジュールの外観を観察したところ、何らの異常も認められなかつた。湿度サイクル試験では、 90% 相対湿度、 40°C の雰囲気下に 16 時間、 90% 相対湿度、 23°C の雰囲気下に 6 時間を 1 サイクルとし、これを 20 サイクル実施した後のモジュールの外観を観察したところ、何ら異常はなかつた。

以上の実施例 1 ~ 4 の結果から、本発明で用いられているエチレン系共重合樹脂、カップリング剤および有機過酸化物を含有するシートは、太陽電池用充填接着材シートとしてきわめて有用であることが判る。

実施例 5

エチレン-酢酸ビニル共重合体(三井ポリケミカル製品エバフレックス 150、酢酸ビニル含量 33 重量%、メルトインデックス 30) 100 部、2,5-ジメチル-2,5-ビス(第 3 プチルバーオキシ)ヘキサン 15 部、アーメタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 1 部、2-ヒドロキシ-4-ローオクチルベンゾフェノン 0.3 部、ビス(2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジン)セバケ

T 型剥離させることによつて測定し、6 試料の平均値を算出した。後記表の結果に示される如く、エンポスシートと白板ガラスまたはポリフッ化ビニルシートとの間には、良好な剥離強度がみられた。

実施例 3

実施例 1においてそれぞれ用いられた白板ガラス-エンポスシート-白板ガラス積層物を実施例 1にならつて作製し、この積層物について、UV メーターを用い、波長 500 nm における光線透過率を測定し、また紫外線照射器を用い、紫外線を連続 100 時間照射してその外観を観察した。後記表の結果に示される如く、光線透過率は良好であり、また紫外線照射による外観も良好であつた。

実施例 4

実施例 1で作製されたモジュールについて、温度サイクル試験および湿度サイクル試験をそれぞれ行なつた。温度サイクル試験では、高温($+90^\circ\text{C}$)および低温(-40°C)で、各々 4 時間を 1 サイクルとし、これを 20 サイクル実施した後の

モジュールの外観を観察したところ、何らの異常も認められなかつた。湿度サイクル試験では、 90% 相対湿度、 40°C の雰囲気下に 16 時間、 90% 相対湿度、 23°C の雰囲気下に 6 時間を 1 サイクルとし、これを 20 サイクル実施した後のモジュールの外観を観察したところ、何ら異常はなかつた。

実施例 6

実施例 5においてそれぞれ用いられた白板ガラス-エンポスシート-ポリフッ化ビニルシート積層物を実施例 1にならつて作製し、この積層物の剥離強度を実施例 2 と同様にして測定した。後記表の結果に示される如く、エンポスシートと白板ガラスまたはポリフッ化ビニルシートとの間には、良好な剥離強度がみられた。

実施例 7

実施例 5においてそれぞれ用いられた白板ガラス-エンポスシート-白板ガラス積層物を実施例 1にならつて作製し、この積層物について実施例 3 と同様にして光線透過率の測定および紫外線照射試験を行なつた。後記表の結果に示される如く、光線透過率は良好であり、また紫外線照射による

外観も良好であつた。

実施例 8

実施例 1において、アーメタクリロキシプロピルトリメトキシシランの代りにアーグリシドキシプロピルトリメトキシシランの同量を用い、エンボスシートの成形およびこのエンボスシートを使用した太陽電池モジュールの作製を行なつた。

実施例 9

実施例 8においてそれぞれ用いられた白板ガラスーエンボスシートーポリフッ化ビニルシート積層物を実施例 1にならつて作製し、この積層物の剥離強度を実施例 2と同様にして測定し、その結果を後記表に示した。

実施例 10

実施例 1において、アーメタクリロキシプロピルトリメトキシシランの代りにアーメルカブトプロピルトリメトキシシランの同量を用い、エンボスシートの成形およびこのエンボスシートを使用した太陽電池モジュールの作製を行なつた。

実施例 11

の剥離強度を実施例 2と同様にして測定し、その結果を後記表に示した。

実施例 12

実施例 1において、アーメタクリロキシプロピルトリメトキシシランの代りにビニルトリエトキシシランの同量を用い、エンボスシートの成形およびこのエンボスシートを使用した太陽電池モジュールの作製を行なつた。

実施例 13

実施例 14においてそれぞれ用いられた白板ガラスーエンボスシートーポリフッ化ビニルシート積層物を実施例 1にならつて作製し、この積層物の剥離強度を実施例 2と同様にして測定し、その結果を後記表に示した。

比較例 1

実施例 1において、アーメタクリロキシプロピルトリメトキシシランを用いずにエンボスシートを成形した。このエンボスシートを用い、実施例 2と同様にして白板ガラスーエンボスシートーポリフッ化ビニルシート積層物を作製し、この積層物の剥離強度を実施例 2と同様にして測定し、その結果を後記表に示した。

実施例 10においてそれぞれ用いられた白板ガラスーエンボスシートーポリフッ化ビニルシート積層物を実施例 1にならつて作製し、この積層物の剥離強度を実施例 2と同様にして測定し、その結果を後記表に示した。

実施例 14

実施例 1において、アーメタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 1 部の代りに $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{Si}-(\text{O}-\text{t-Bu})_3$ の 30 重量 % トルエン溶液 (信越シリコン製品 X-12-530) 3 部を用い、このシラン化合物溶液とエチレン-酢酸ビニル共重合体とをブレンドし、ペント押出機を用いて樹脂温度 90 ℃にて押出し、トルエンを除去したペレットを調製し、このペレットに他の配合成分を加えて、エンボスシートを成形した。また、このエンボスシートを用いて、太陽電池モジュールを作製した。

実施例 15

実施例 14においてそれぞれ用いられた白板ガラスーエンボスシートーポリフッ化ビニルシート積層物を実施例 1にならつて作製し、この積層物

の剥離強度を実施例 2と同様にして測定した。後記表の結果に示される如く、エンボスシートと白板ガラスまたはポリフッ化ビニルシートとの間には、実用上十分な接着強度が得られなかつた。

比較例 2

実施例 5において、2,5-ジメチル-2,5-ヒス(第 3 プチルバーオキシ)ヘキサンを用いずにエンボスシートを成形した。このエンボスシートを用い、実施例 2と同様にして白板ガラスーエンボスシートーポリフッ化ビニルシート積層物を作製し、この積層物の剥離強度を実施例 2と同様にして測定した。後記表の結果に示される如く、エンボスシートと白板ガラスまたはポリフッ化ビニルシートとの間には、実用上十分な接着強度が得られなかつた。

以上の実施例 2、6、9、11と比較例 1、2との対比から、これらの積層物にあつては、カッフリング剤と有機過酸化物との反応が各層間の接着に大きく寄与していることが判る。

比較例 3

実施例 1において、酢酸ビニル含量が 28 重量

のものの代りに 4.5 重量 % のエチレン-酢酸ビニル共重合体（三井ポリケミカル製品エバフレックス 45X、メルトイントックス 80）を用いてエンボスシートの成形を行なつたが、引取ロールへの粘着が著しく、満足なエンボスシートを得ることができなかつた。

比較例 4

実施例 1において、酢酸ビニル含量が 2.8 重量 % のものの代りに 1.4 重量 % のエチレン-酢酸ビニル共重合体（三井ポリケミカル製品エバフレックス 550、メルトイントックス 15）を用いてエンボスシートの成形を行ない（ただし、樹脂温度 110°C）、このエンボスシートを用いて実施例 3 と同様に白板ガラス-エンボスシート-白板ガラス積層物を作製し、この積層物について光線透過率を測定し、その結果を後記表に示した。

以上の実施例 1、3、5、7 と比較例 3、4 との対比から、酢酸ビニル含量約 2.0 ~ 4.0 重量 % のエチレン-酢酸ビニル共重合体を用いることが好ましいことが判る。

比較例 5

表

例	剥離強度 (kgf/cm)		光線透過率 (%)
	対白板ガラス	対ポリフッ化ビニルシート	
実施例 2	3.4	2.3	-
# 3	-	-	86
# 6	2.9	2.0	-
# 7	-	-	90
# 9	2.4	1.9	-
# 11	2.7	2.0	-
# 13	1.8	1.3	-
# 16	1.7	2.2	-
比較例 1	0.1	0.4	-
# 2	0.1	0.1	-
# 4	-	-	68
# 6	0.1	0.1	-
# 8	4.0	2.0	-

実施例 16

白板ガラス基板上に形成させた太陽電池素子の上に、実施例 1 で得られたエンボスシートおよびポリフッ化ビニルシートを順次重ね、実施例 1 と

実施例 1において、エチレン-酢酸ビニル共重合体のみを用いてエンボスシートの成形を行ない、このエンボスシートを用いて実施例 2 と同様にして白板ガラス-エンボスシート-ポリフッ化ビニルシート積層物を作製し、この積層物の剥離強度を実施例 2 と同様に測定した。後記表の結果に示される如く、エンボスシートと白板ガラスまたはポリフッ化ビニルシートとの間には、実用上不十分な接着強度しか得られなかつた。

比較例 6

ブチラール樹脂シート（デュポン社製品ブタサイト）の表面に付着されているデン粉を水洗除去し、乾燥、調湿したものを中间層として用い、オートクレーブを用いて加圧下に、加熱温度 160°C で前記白板ガラスおよびポリフッ化ビニルシートとの密着貼り合せを 30 分間行なつて積層物を作製し、この積層物の剥離強度を実施例 2 と同様に測定して、その結果を次の表に示した。

同様にしてモジュールの貼り合せを行なつた。

供られた太陽電池モジュールについて、実施例 4 と同様にして、温度サイクル試験および湿度サイクル試験を行なつた。温度サイクル試験では 20 サイクル、また湿度サイクル試験では 20 サイクル実施した後のモジュールの外観を観察したところ、いずれも何ら異常はなかつた。

代理人

弁理士 吉田 俊夫

手 続 補 正 書 (自発)

昭和58年11月26日

特許庁長官 島田春樹 殿



(2) 第 14 頁下第 6 行、下第 5 行および下第 2 行
の「エチレン性」をそれぞれ「エチレン系」
に訂正する。

1 事件の表示

昭和58年特許願第158102号

2 発明の名称

太陽電池用充填接着材シートおよびそれを用いる

接着方法

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

ミヅイ

名称 三井ボリケミカル株式会社

4 代理人

住所 東京都港区芝公園1の2の10 ロジマン芝公園607号

氏名 (6600) 弁理士 吉田俊夫

電話 (03) 433-6367番



5 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6 補正の内容

(1) 第 9 頁第 2 ~ 3 行の「充填接着シート材」を
「充填接着材シート」に訂正する。